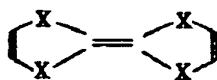


Summary of JP 54-163399 A

A high dielectric constant composite comprising:
an insulating polymer, and
a charge transfer complex of high electroconductivity which makes a compound by
which a part of structures are expressed with a formula



Where $X = S, Se$

among the portions used as the frame of a structural formula an electronic donor, and
is blended at a rate not more than 10wt% in the above-mentioned insulating polymer.

⑫公開特許公報 (A)

昭54—163399

⑪Int. Cl.²

H 01 B 3/30

H 01 G 4/18

識別記号

⑫日本分類

62 C 622

59 E 101.32

庁内整理番号

6574—5E

6790—5E

⑬公開 昭和54年(1979)12月25日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭高誘電率組成物

電工株式会社内

⑯発明者 三川礼

生駒市新旭ヶ丘11—16

⑰特 願 昭53—72476

⑱出 願 昭53(1978)6月14日

⑲出 願 人 松下電工株式会社

門真市大字門真1048番地

⑳発明者 池野忍

門真市大字門真1048番地 松下

㉑代理人 弁理士 松本武彦

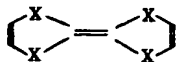
明 細 書

1. 発明の名称

高誘電率組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 絶縁性ポリマーと、構造式の骨格となる部分の構造のうち少なくとも一部の構造が式



ここに、X = S, Se

で表わされる化合物を電子ドナーとし、上記絶縁性ポリマー中に10 wt %以下の割合でブレンドされた高電導性の電荷移動錯体とからなることを特徴とする高誘電率組成物。

(2) 比抵抗値が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である特許請求の範囲第(1)項記載の高誘電率組成物。

3. 発明の詳細な説明

この発明はフィルムコンデンサ材料等として用いられる高誘電率組成物に関する。

そして、この発明は、薄膜形成能、加工性にすぐれ、高誘電率でかつ低損失の高誘電率組成物を

提供することを目的とする。

近時、電子機器の小型化に伴い、その構成部品であるコンデンサも、より小型化および高性能化されることが望まれている。

ところで、コンデンサの静電容量Cは、よく知られているように、

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 (A / t)$$

ここに、 ϵ_r :誘電体の比誘電率(以下、単に「誘電率」という)

 ϵ_0 :真空の誘電率

A:有効電極面積

t:誘電体の厚み

で表わされる。したがって、コンデンサの静電容量Cを大きくするためには、誘電率 ϵ_r が高く薄膜形成能のある誘電体を用いることが望まれる。

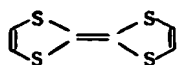
ところが、従来より用いられているポリステレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等の高分子材料は、誘電特性および加工性が良く、薄膜形成能を有し、かつ、巻取りが可能であるというすぐれた利点を備えた

ものではあるが、その誘電率が2~4と低いため、いまだ十分に満足できるものではなかつた。そこで、このような高分子材料の誘電率を高めるための試みは従来からいくつかなされてきたが、シアノエチル化セルロース、ポリ弗化ピリデン等で例示されるように、そのほとんどが双極子モーメントの大きな有機基の配向分極を利用するものであつた。

しかしながら、配向分極の利用による高誘電率化には、1) 高分子のような内部粘性の高い媒体中の双極子は高周波領域では電場に追随して動くことができず、誘電率が低下し、 $\tan \delta$ が増加する2) 双極子モーメントの大きな極性基の存在はイオン性不純物の解離を促進し、吸湿性を高めやすいほか、ポリマーの絶縁性を低下させる等の不利益の発生が避け難いと考えられ、実際上も上記両物質によつて達成される誘電率が10~15程度と低いものであつたため、配向分極を利用するのではなく、界面分極を利用して高誘電率化を図る方法がこの発明者らによつて提案されている。すな

(3)

提供にすでに成功していた。しかし、その後も、さらに一層すぐれた高誘電率組成物を求めて実験、研究を重ねる間に、式



で表わされるテトラチオフルバレン(以下「TTF」と略す)とTCNQとからなる電荷移動錯体(CT錯体)が、室温で、有機物としては最高の電導度($\sigma = 400 \text{ U/cm}$)を示し、かつ、その電導度は温度の低下とともに増加し、58°Kでピークを示すという特異な性質を有することに着目し、これを分散媒質として用いることを着想してその後研究を進めた結果、このTTFのみでなく、これと構造が近似する類縁化合物であつても、そのTCNQ錯体は有効であり、さらに電子アクセプターとしてTCNQ以外のテトラシアノ化合物やハロゲン等を採用するようにしてもやはり有効であることを見出し、ここにこの発明を完成した。

すなわち、この発明は、絶縁性ポリマーと、構造式の骨格となる部分の構造のうち少なくとも一

(5)

わち、図面に模式的に示すように、誘電率 ϵ_1 、導電率 σ_1 の媒体A中に、誘電率 ϵ_2 、導電率 σ_2 ($\epsilon_2 > \epsilon_1$)の異成分Bを粒子状に分散させるようにする方法がそれである。この場合、媒体A中における異成分Bの分散状態はミクロには不均一でありマクロには均一となつてゐるため、このようにしてつくられた複合物に電圧を印加すると、異成分B中の電子的キャリアは外部電場に追随して移動するが、異成分Bが絶縁性の媒体Aによつて覆われているため、このキャリアは絶縁相との界面でせき止められ、もはや直流電導に寄与することができないので、ここに集積して分極を示すことになる。このような分極すなわち界面分極によつて、この複合物は高誘電率特性を示すのである。

この発明者らは、界面分極の利用による高誘電率化法のひとつとして、電導性の有機成分である低分子もしくは高分子のテトラシアノキノジメタン(以下、「TCNQ」と略す)塩を分散成分として用い、これを絶縁性ポリマーにブレンドすることも提案し、界面分極を利用した高誘電率組成物の

(4)

部の構造が式

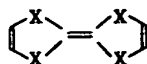


ここに、 $X = S, Se$

で表わされる化合物を電子ドナーとし、上記絶縁性ポリマー中に10 wt%以下の割合でブレンドされた高電導性の電荷移動錯体とからなることを特徴とする高誘電率組成物をその要旨とするものである。

つきに、この発明を詳しく説明する。

この発明に用いられる電荷移動錯体の電子ドナーは、構造式の骨格となる部分の構造のうち少なくとも一部の構造が式

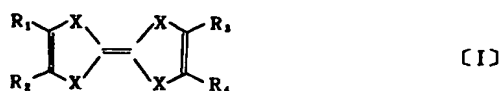


ここに、 $X = S, Se$

で表わされる化合物(以下「TTF類」と略す)である。4個のXはこれらのすべてがSまたはSeのみである場合と、一部がSとなり残部がSeとなる場合とがある。TTF類の例としては、たとえ

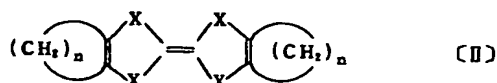
(6)

ば下記〔I〕、〔II〕、〔III〕のようなものもしくはその誘導体が挙げられる。



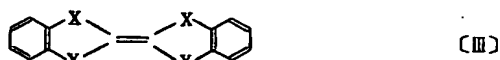
ここに、 $X = S, Se$

$R_1 \sim R_4 = H, CH_3, C_2H_5$



ここに、 $X = S, Se$

$n = 3, 4$



ここに、 $X = S, Se$

上記一般式〔I〕において、 $X = S, R_1 \sim R_4 = H$ の場合がTTFである。

上記例示によつて明らかなように、TTF類はその分子中にイオウやセレンのような分極率の大きい原子を含むイオン化ポテンシャルの低い化合物である。これらの中で最も単純な構造を有する

(7)

ようなものに限定されることはない。この発明の場合の絶縁性ポリマーとして用いられるものを例示すれば、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンオキシド等である。界面分極の利用によつて高誘電率化するためには、前述のように、電導性成分がポリマー中に粒子状に分散することが重要であるから、ブレンドするCT錯体とポリマーとが完全に相溶するのではなく、むしろ適度な親和性を有する程度にとどまることが望ましい。この点、一般にコンデンサ用ポリマーとして用いられているポリスチレン、ポリスルホン等上記の各ポリマーは、CT錯体を均一に溶解することができず、ミクロに不均一に分散させるだけであるから、好ましいのである。

絶縁性ポリマーに対するCT錯体の配合割合は、10wt%以下、好ましくは7wt%以下である。CT錯体の配合割合が10wt%を超えると、組成物はやはり高誘電率ではあるが電導性が増すため誘電

(8)

TTFのCT錯体が一般に最も良い電導性を示す。

TTFの合成法については、すでに多くの学術文献に報告されている。この発明者らは、上野芳男氏らの方法 (Synthesis, 1975, 277および有機合成化学, 34, 958 (1976) 参照) が反応条件がおだやかであり、かつ、収率も良いので、この方法およびこれに準ずる方法によつてTTF類の合成を行った。

電荷移動錯体の電子アクセプターとしては、TCNQその他のテトラシアノ化合物のほか、ヨウ素、臭素、塩素等のハロゲンや芳香族ニトロ化合物等が用いられる。

絶縁性ポリマーとしては、絶縁性が高くかつ、TTF類のCT錯体とのブレンドによつて薄膜をつくることのできる高分子材料でありさえすれば何でもよい。すなわち、絶縁性ポリマーは熱可塑性ポリマー、熱硬化性ポリマーのいずれであつてもよい。誘電体としては誘電損失の小さいことが望まれるので、絶縁性ポリマーも通常は誘電損失の小さなもののなかから選ばれる。しかし、この

(8)

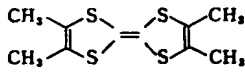
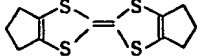
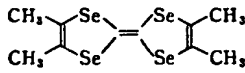
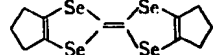
体として不適当となるからである。

この発明にかかる高誘電率組成物の比抵抗値は、絶縁性ポリマーの種類と、CT錯体の含量等の関係によつて種々異なるが、誘電体としての性質からすれば、一般には $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上のものであることが望ましい。

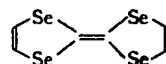
つぎに、ブレンド法について説明する。

ミクロに不均一に分散した不均一誘電体を得るためには溶液ブレンドが好適であるが、ロール混練その他の方法も除外しない。溶液ブレンド法は、CT錯体と絶縁性ポリマーの両者を単一または混合溶媒中で溶解してキャスト法によりフィルムにする方法である。一般に、残留溶媒は組成物の $\tan \delta$ を増加させるので、低損失の組成物を得る場合には、熱時乾燥を行い、残留溶媒をできるだけ少なくする必要がある。別法としては、絶縁性ポリマーのフィルムを、電導性成分(TTF類)のCT錯体を溶解した溶液中で膨潤させて、フィルム内に電導性成分を拡散させた後、このフィルムを取り出し、乾燥する方法も考えられる。

第 1 表

CT錯体	電子ドナー	電子アクセプター	電導度(室温) (Ω/cm)
A	T T F	T C N Q	400
B	T T F	Br	200
C	T S e F*	Br	10
D	T T F	Cl	0.1
E	T S e F*	T C N Q	800
F		T C N Q	1000
G		T C N Q	500
H		T C N Q	1000
I		T C N Q	2000

* TSeF とは下記の構造を備えた化合物である。



01

T T F 類の C T 錯体は、このようにその電導度が極めて高いので、これを絶縁性ポリマーにブレンドしてなるブレンドポリマーは、通常の低分子 - T C N Q 塩を用いたブレンドポリマーに比し、周波数特性が極めて良く、高周波領域まで高誘電性を保持することができる。その理論的裏付けは、Sillars の不均質誘電体理論によつて説明することができる。すなわち、Sillars によると、図示のような不均質誘電体において生じる界面分極の緩和時間 τ は、

$$\tau = \frac{(n-1)\epsilon_1 + \epsilon_2}{\sigma_2}$$

で表わされる。ここで、 n は分散粒子の形状因子である。この式から、分散粒子 B の電導度 σ_2 が増すほど緩和時間 τ が短くなることが分かる。他方、この緩和時間 τ と分極の緩和周波数 f_m との間には、

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_m}$$

の関係があるから、電導度 σ_2 が増し緩和時間 τ が短くなると、分極の緩和周波数 f_m が大きくなり、

02

そのため、高周波領域までこの界面分極が有効となるのである。

以上の説明によつて明らかにされたように、この発明にかかる高誘電率組成物は、絶縁性ポリマー中に、T T F 類を電子ドナーとする高電導性の C T 錯体がブレンドされたものであり、有機物同志のブレンド品であるから、界面での接着性が良く、したがつて界面でボイドが生じることがない。また、この高誘電率組成物は界面分極を利用するものであるから、極めて高い誘電率化 ($\epsilon_r = 20 \sim 100$) が達成できる。さらに、この高誘電率組成物は、T T F 類を電子ドナーとする極めて高い電導度を示す C T 錯体を分散質とするものであるから、高周波領域まで高誘電率を保持しうるのである。

なお、T T F 類の C T 錯体は Simple Salt である。したがつて、公知の他の高電導性 T C N Q 塩たとえば N-メチルアクリジニウム-T C N Q 塩 (Complex Salt) の場合その T C N Q 含量が 68 wt% と、高価な T C N Q を多量に含みコストが嵩

03

04

むほか、合成ステップも多くなるのに対し、TTF類のTCNQ錯体はSimple Saltであるから、TCNQ含量が少なくても済み、かつ、合成ステップも少なくなるという利点がある。

つぎに、この発明の実施例を説明する。

〔実施例1〕

まず、Synthesis, 1975, 277記載の方法によつてTTFの中間体すなわち1, 8-ジチオール-2-チオンをつくり、つぎに、有機合成化学34, 958~963(1976年)記載の方法によつて上記1, 8-ジチオール-2-チオンからTTFを合成した。そして、脱酸素したアセトニトリル中でTTFとTCNQを熱時で均一溶液とした後放冷することによつて、TTF-TCNQの1:1錯体を析出させた。

このTTF-TCNQ錯体を末尾第2表記載の配合で、ポリスチレンとジメチルホルムアミド中でブレンドし(固形分濃度約10wt%)均一に混合した後、この均一溶液をガラス板上にキャストし、 10^{-2} mmHg, 室温で20時間乾燥し、さらに、

90℃で20時間真空乾燥することによつてサンプル№1, 2のブレンドポリマーフィルムを得た。つぎに、これらのフィルムの両面にアルミニウムを真空蒸着して導電処理を施した後、室温における電気特性値を測定した。その結果は第2表に示すとおりである。

〔実施例2〕

実施例1と同様にして得たTTF-TCNQ錯体とポリスルホン(UCC社P-1700)とを、下記第3表記載の配合で実施例1と同様にしてブレンドすることによつて、サンプル№3, 4のブレンドポリマーフィルムを得た。つぎに、これらのフィルムの両面に実施例1と同様にして導電処理した後、室温における電気特性値を測定した結果は第3表に示すとおりである。

(以下 余 白)

第 2 表

サンプル №	比抵抗値 (Ω -cm)	誘 電 率 性					
		freq. (Hz)	50	110	1K	10K	1M
1	10^{11}	ϵ	223	228	221	217	204
		$\tan \delta$	0.0039	0.0049	0.0088	0.027	0.049
2	10^{11}	ϵ	889	886	880	877	865
		$\tan \delta$	0.0052	0.0047	0.0086	0.0066	0.040

第 3 表

サンプル №	比抵抗値 (Ω -cm)	誘 電 率 性					
		freq. (Hz)	50	110	1K	10K	1M
3	10^{11}	ϵ	258	258	252	250	240
		$\tan \delta$	0.0088	0.0040	0.0050	0.0065	0.025
4	10^{11}	ϵ	911	910	905	900	885
		$\tan \delta$	0.0050	0.0050	0.0080	0.017	0.058

4. 図面の簡単な説明

図面は界面分極が生じる高誘電率組成物の構造模式図である。

A・・・媒体 B・・・異成分（電導性成分）

特許出願人 松下電工株式会社

代理人 弁理士 松 本 武 彦

